(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-61848

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. ⁶ C 0 4 B 26/16	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
26/06				
C 0 8 F 220/36	MMW			
299/06	MRX			
C 0 8 L 57/00	LMH			
			審査請求	未請求 請求項の数9 FD (全 12 頁)
(21)出願番号	特願平6-82203		(71)出顧人	000210654
				竹本油脂株式会社
(22)出願日	平成6年(1994)3月	128日		愛知県蒲郡市港町2番5号
			(72)発明者	大濱 嘉彦
(31)優先権主張番号	特願平5-172353			神奈川県横浜市港北区日吉2丁目14番10-
(32)優先日	平5 (1993) 6月17日	3		402号
(33)優先権主張国	日本 (JP)		(72)発明者	出村 克宜
			,	福島県郡山市大町2丁目20番1-401
			(72)発明者	松枝 弘一
				愛知県渥美郡田原町大字六連字新浜1番地
				119
			(74)代理人	弁理士 入山 宏正
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】本発明は常温で固化物や沈殿物を生じない、安定性の優れた重合性液状樹脂を結合材として含有する作業性や施工性の優れたポリマーモルタル又はコンクリート組成物を提供するものである。

【構成】結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成る硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物であって、該結合材が不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン/該ビニル単量体=90/10~10/90(重量比)の割合からなる重合性液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合計量として該結合材100重量部当たり300~1150重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成る硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物であって、該結合材が下記の式1で示される不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン/該ビニル単量体=90/10~10/90(重量比)の割合からなる重合性*

*液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合 計量として該結合材100重量部当たり300~115 0重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴 とする硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成 物。

【式1】

$$\begin{bmatrix} (CH_2 = C - CO) & YOCNH \\ & & & & & \\ (CH_2 = C - CO) & YOCNH \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

[式1において、

X:ポリイソシアネートからイソシアネート基を除いた 残基

Y:3価のアルコールから水酸基を除いた残基

A1: 炭素数2~6のアルキレン基

A2: 炭素数2~4のアルキレン基

R¹, R², R³: H又はCH₃

p, q, r: p, rは同時に0とはならない $0\sim2$ の整数であり、qは $1\sim3$ の整数であって、且つ $2\leq p+q+r\leq4$ を満足するもの

m:2~5の整数]

【請求項2】 不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単 量体が、メチルメタクリレート、アルカンの炭素数が2~6のアルカンジオールジ(メタ)アクリレート、アルカンの炭素数が3~6のアルカントリオールトリ(メタ)アクリレート及びビニル芳香族炭化水素から選ばれる1種又は2種以上のビニル単量体である請求項1記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項3】 結合材と無機粉状充填材との割合が結合 材/無機粉状充填材=3/1~1/3 (重量比) である 請求項1又は2記載の硬化性ポリマーモルタル又はコン クリート組成物。

【請求項4】 更に粘度低下剤として、下記の式2で示されるアニオン性高分子界面活性剤を、無機粉状充填材及び骨材の合計量100重量部当たり0.001~5重 40量部の割合で含有する請求項1、2又は3記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【式2】

[式2において、

R: 炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニル基から選ばれる炭化水素基

A:オキシアルキレン単位の繰り返し数が5~100のポリエーテルジオールから水酸基を除いた残基であって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル%以上のオキシプロピレン単位と50モル%以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである残基

M: H又は1価の塩基

m, n:1又は2であって、且つm+n=3を満足する もの]

【請求項5】 更に硬化収縮低減剤として、ポリアルキル (メタ) アクリレート、飽和脂肪族ポリエステル、ビニル芳香族炭化水素重合体及びビニル芳香族炭化水素を単量体成分とするビニル共重合体から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性高分子を、結合材100重量部当たり1~50重量部の割合で含有する請求項1、2、3又は4記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項6】 熱可塑性高分子がアルキル基の炭素数が 1~8のポリアルキル (メタ) アクリレートである請求 項5記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組 成物。

【請求項7】 無機粉状充填材が水酸化アルミニウムであり、該水酸化アルミニウムを結合材100重量部当たり100~300重量部の割合で含有していて、更に無機繊維及び金属繊維から選ばれる1種又は2種以上の補強用繊維を全体中1~20容量%の割合で含有する請求項1、2、3、4、5又は6記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項8】 更に難燃剤として、リン化合物を、リン原子として結合材100重量部当たり1~50重量部の割合で含有する請求項7記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は硬化性ポリマーモルタル 又はコンクリート組成物(以下、ポリマーモルタル・コンクリート組成物という)、並びにこれらを硬化して得られる硬化物に関する。結合材としてラジカル重合性のモノマーやマクロマーを含有する重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物が広く利用されている。例えば代表的な重合性液状樹脂である不飽和ポリエステル樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物が墜床材、舗装材、プレキャスト製品等の建設材料に使用されている。本発明は結合材として特定構造の不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなる重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来、ポリマーモルタル・コンクリート 組成物としては、いずれも結合材として、不飽和ポリエステル樹脂を用いたもの(特公昭62-12934、特 20公昭62-143916)、ポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとから得られる不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたもの(特開昭54-36392、特開昭54-36390)、多価アルコールの(メタ)アクリル酸部分エステルと他のビニル単量体とを含有する重合性液状樹脂を用いたもの(特公平1-30777、特公平3-3623)等が提案されている。

【00003】ところが上記従来のポリマーモルタル・コンクリート組成物には次のような欠点がある。

1) 結合材として不飽和ポリエステル樹脂を用いたものは、これに無機粉状充填材や骨材を調合すると、粘性が高くなり、流動性の良いものが得られない。また硬化に長時間を要し、作業性、施工性が劣る。

2) 結合材として多価アルコールの (メタ) アクリル酸 部分エステルと他のビニル単量体とを含有する重合性液*

*状樹脂や前記した不飽和ポリエステル樹脂を用いたものは、水と長時間接触すると、強度が低下し、耐水性の優れた硬化物が得られない。

3) 結合材としてポリイソシアネートとヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとから得られる不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたものは、融点が高いため、常温以下の温度で固化したり、また沈殿物を生じたりして、作業性、施工性に制約がある。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来のポリマーモルタル・コンクリート組成物における上記1)~3)の欠点である。

[0005]

【課題を解決するための手段】しかして本発明者らは、上記課題を解決するべく、結合材として不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物について、不飽和ウレタンの化学構造と得られる硬化物との関係を研究した結果、該不飽和ウレタンとしてイソシアネート基を2~4個有するポリイソシアネートと特定の(メタ)アクリルエステルモノオールとから得られるものを用いるのが正しく好適であることを見出した。

【0006】すなわち本発明は、結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成るポリマーモルタル・コンクリート組成物であって、該結合材が下記の式1で示される不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン/該ビニル単量体=90/10~10/90(重量比)の割合からなる重合性液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合計量として該結合材100重量部当たり300~1150重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴とするポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物に係る。

[0007]

【式1】

【0008】 [式1において、

X:ポリイソシアネートからイソシアネート基を除いた 母基

Y:3価のアルコールから水酸基を除いた残基

A¹: 炭素数 2~6のアルキレン基 A²: 炭素数 2~4のアルキレン基 R¹, R², R³: H又はCH₃

p, q, r: p, rは同時に 0とはならない $0\sim 2$ の整数であり、qは $1\sim 3$ の整数であって、且つ $2\leq p+q+r\leq 4$ を満足するもの

m:2~5の整数]

50 【0009】式1で示される不飽和ウレタンは、後述す

-341-

るような(メタ)アクリルエステルモノオールとポリイ ソシアネートとを反応させて得られるウレタン化物であ

【0010】上記(メタ)アクリルエステルモノオール には、(メタ) アクリル酸とアルカントリオールとから 誘導されるアルカントリオールジ(メタ)アクリレー ト、 (メタ) アクリル酸とアルカンジオールとから誘導 されるアルカンジオールモノ (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリル酸とポリエーテルジオールとから誘導 されるポリエーテルジオールモノ (メタ) アクリレート 10 が包含される。

[0011] アルカントリオールジ (メタ) アクリレー トとしては、グリセリンジ (メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、1, 2, 6-ヘキサントリオールジ (メタ) アクリレート等の、 アルカンの炭素数が3~6のアルカントリオールのジ (メタ) アクリレートが挙げられる。

【0012】アルカンジオールモノ(メタ)アクリレー トとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレー ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、 1.6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート等 の、アルカンの炭素数が2~6のアルカンジオールのモ ノ (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0013] ポリエーテルジオールモノ (メタ) アクリ レートとしては、ジエチレングリコールモノ(メタ)ア クリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)ア クリレート、テトラエチレングリコールモノ (メタ) ア クリレート、ペンタプチレングリコールモノ(メタ)ア クリレート等の、炭素数が2~4のアルキレンオキサイ (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0014] これらの (メタ) アクリルエステルモノオ ールと反応させるポリイソシアネートには、ジ~テトラ イソシアネートが包含される。かかるポリイソシアネー トとしては、1) 各種のトリレンジイソシアネート、ジ フェニルエーテルー4,4'ージイソシアネート、ジフ ェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネ ート、キシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシア ネート又は芳香族基を有するジイソシアネート、2)ジ メチレントリフェニルトリイソシアネート、トリメチレ 40 ンテトラフェニルテトライソシアネート等のトリ又はテ トライソシアネート、3)分子中にイソシアネート基を 平均2~4個有するポリメチレンポリフェニルポリイソ シアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネー トのうちでは、イソシアネート基を平均2.5~3個有 するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを用 いるのが有利である。

【0015】本発明で用いる不飽和ウレタンにおいて、 ポリイソシアネートと反応させる(メタ)アクリルエス テルモノオールの選択事例には、1)アルカンジオール 50 なるものであるが、該不飽和ウレタン/該ビニル単量体

モノ (メタ) アクリレートとトリオールジ (メタ) アク リレートとの併用例、2)アルカンジオールモノ(メ タ) アクリレートとポリエーテルジオールモノ (メタ) アクリレートとの併用例、3)アルカンジオール(メ タ) アクリレートとトリオールジ (メタ) アクリレート とポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレートとの 併用例が包含される。

【0016】本発明で用いる不飽和ウレタンにおいて、 分子中に含まれる (メタ) アクリロキシ基の総数は2か ら最大6までを含み得るが、2~4とするのが好まし く、また2種以上の不飽和ウレタンを用いる場合には、 (メタ) アクリロキシ基の総数を平均2.5~3.5と するのが好ましい。かかる不飽和ウレタンを得るために は、その合成に用いるポリイソシアネートのイソシアネ ート基の数及び(メタ)アクリルエステルモノオールの 種類を適宜に選択する。

【0017】不飽和ウレタンを合成する際のポリイソシ アネート/ (メタ) アクリルエステルモノオールの反応 割合は、官能基モル比(NCO/OH)で1/1となる ようにするのが好ましいが、1/0. $95 \sim 0$. 95/1の範囲で変動しても特に支障はない。通常、不飽和ウ レタンの合成では、(メタ)アクリルエステルモノオー ルに不活性溶媒を加え、更に触媒、例えばジーnープチ ル錫ジラウレートを加えて、温度を50~80℃に保持 しつつポリイソシアネートを徐々に加える方法が採用さ れる。この場合、不活性溶媒として(メタ)アクリル酸 メチルやスチレン等のビニル単量体を用いることもでき

【0018】本発明で用いる、不飽和ウレタンと共重合 ドを2~5モル付加したポリエーテルジオールのモノ 30 可能なビニル単量体としては、1)メチルメタクリレー ト、2) エチレングリコールジアクリレート、プロピレ ングリコールジメタクリレート、1,4-プタンジオー ルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリ レート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート等 の、アルカンの炭素数が2~6のアルカンジオールジ (メタ) アクリレート、3) グリセリントリメタクリレ ート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリアクリレー ト、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の、 アルカンの炭素数が3~6のアルカントリオールジ(メ タ) アクリレート、4) スチレン、メチルスチレン、ジ ピニルベンゼン等のピニル芳香族炭化水素等が挙げら れ、これらは1種又は2種以上を適宜に用いることがで きるが、得られる硬化物の物性から見てメチルメタクリ レート、スチレン、又はこれらの混合物を用いるのが好 ましい。

> 【0019】本発明で用いる結合材は、式1で示される 不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能など ニル単量体からなり、且つ該不飽和ウレタン/該ピニル 単量体=90/10~10/90 (重量比) の割合から

=30/70~70/30 (重量比) の割合からなるものが好ましい。

【0020】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は無機粉状充填材を含有するものである。かかる無機粉状充填材としては、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、水酸化アルミニウム等が挙げられる。本発明は無機粉状充填材の粒子径、形状、粒度分布等を特に制限するものではないが、平均粒子径が通常0.1μ m以上のものを用い、好ましくは1~100μmのものを用いる。

【0021】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は骨材を含有するものである。かかる骨材としては、ケイ砂、川砂、山砂、ガラスピーズ等の細骨材、川砂利、砕石等の粗骨材が挙げられる。無機粉状充填材及び骨材の全含有量は、その種類や粒径、これらを用いて調製されるポリマーモルタル・コンクリート組成物の硬化方法、得られる硬化物に望まれる物性等にもよるが、結合材100重量部当たり300~1150重量部とする。

【0022】本発明は結合材に対する無機粉状充填材の含有割合を特に制限するものではないが、無機粉状充填材の割合として通常、無機粉状充填材/結合材=1/3~3/1(重量比)とするのが好ましく、1/2~2/1(重量比)とするのが更に好ましい。

【0023】本発明のポリマーモルタル・コンクリート 組成物においても、無機粉状充填材や骨材の含有割合を 高くすると、必然的に粘性が高くなり、流動性が低下し てくる。調製されるポリマーモルタル・コンクリート組 成物の流動性を高く保持して、施工性や作業性を向上す るために、粘度低下剤として下記の式2で示されるアニ 30 オン性高分子界面活性剤を用いるのが好ましい。

[0024]

【式2】

[式2において、

R: 炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニル基から選ばれる炭化水素基

A:オキシアルキレン単位の繰り返し数が5~100のポリエーテルジオールから水酸基を除いた残基であって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル%以上のオキシプロピレン単位と50モル%以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである残基

M: H又は1価の塩基

m, n: 1又は2であって、且つm+n=3を満足するもの]

【0025】式2において、Aはポリエーテルジオール 50

から水酸基を除いた残基(以下ジオール残基という)である。この場合のポリエーテルジオールは、オキシアルキレン単位の繰り返し数が5~100の、好ましくは15~60のポリエーテルジオールであって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル%以上のオキシプロピレン単位と50モル%以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである。

【0026】ポリエーテルジオールの片末端を封鎖する 炭化水素基としては、1)メチル基、エチル基、イソプ 10 ロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のア ルキル基、2)シクロヘキシル基、3)フェニル基、 4)メチルフェニル基、イソプチルフェニル基等の炭素 数1~4のアルキル基で置換されたフェニル基が挙げられる。これらのうちでは、炭素数1~4のアルキル基が 好ましい。

【0027】炭化水素基で片末端を封鎖したポリエーテルジオールの製造方法として公知の方法が適用できる。これには例えば、アルコール又はフェノール1モルに対し塩基性触媒存在下に所定モル数の1、2-アルキレンオキサイドを逐次付加反応させて、アルキル基又はフェニル基で片末端を封鎖したポリオキシアルキレンジオールを得る方法がある。

【0028】式2で示されるアニオン性高分子界面活性 剤はリン酸エステルであり、これには1) 片末端を封鎖 したポリエーテルジオール1モルがリン酸とエステル結 合した酸性リン酸モノエステル、2) 片末端を封鎖した ポリエーテルジオール2モルがリン酸とエステル結合し た酸性リン酸ジエステル、3) これらの酸性リン酸エス テルを塩基性化合物で中和して得られるリン酸エステル 塩が包含される。かかるリン酸エステルの製造方法とし ては公知の方法が適用できる。これには例えば、1)片 末端を封鎖したポリエーテルジオール2モルと水1モル と五酸化リン1モルとを反応させて酸性リン酸モノエス テル2モルを得る方法、2) 片末端を封鎖したポリエー テルジオール3モルと五酸化リン1モルとを反応させて 酸性リン酸モノエステル1モルと酸性リン酸ジエステル 1モルとを得る方法、3) 片末端を封鎖したポリエーテ ルジオール2モルとオキシ塩化リン1モルとを反応さ せ、次いで加水分解して酸性リン酸ジエステル1モルを 得る方法等がある。またリン酸エステル塩はかかる酸性 リン酸モノエステルや酸性リン酸ジエステルを塩基性化 合物で中和することにより得られる。中和に用いる塩基 性化合物には、1) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウ ム、水酸化リチウム等の無機塩基性化合物、2) アンモ ニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ト リエタノールアミン、アルキルアミン、第四級アンモニ ウムハイドロオキサイド、ホスホニウムハイドロオキサ イド等の有機塩基性化合物が挙げられる。これらのリン 酸エステルのうちでは、酸性リン酸エステルが好まし く、なかでもとりわけ、酸性リン酸モノエステルが70

モル%以上で酸性リン酸ジエステルが30モル%以下の 割合からなるものが好ましい。

【0029】本発明において、粘度低下剤の含有割合 は、無機粉状充填材及び骨材の合計量100重量部当た り0.001~5重量部となるようにするが、0.00 5~2重量部となるようにするのが好ましい。かかる粘 度低下剤は、無機粉状充填材及び骨材の合計量に対する 該結合材の割合が15重量%以下、更には10重量%以 下の低割合で結合材を含有するポリマーモルタル・コン クリート組成物に適用する場合に特に有効である。

【0030】本発明のポリマーモルタル・コンクリート 組成物は、硬化にともなう収縮を防止し、寸法精度の高 い硬化物を得る目的で、硬化収縮低減剤として熱可塑性 高分子を用いるのが好ましい。かかる熱可塑性高分子と しては、1) メチルメタクリレート、イソプチルメタク リレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を重合し て得られるポリアルキル(メタ)アクリレート、2)ポ リネオペンチルアジペート、ポリプロピレンアジペー ト、ポリε-カプロラクトン等の飽和脂肪族ポリエステ ル、3) ポリスチレン、スチレン-プタジエン共重合 体、スチレン-ジピニルベンゼン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の、ビニル芳香族炭化水素 重合体及びビニル芳香族炭化水素を単量体成分とするビ ニル共軍合体が挙げられる。

【0031】硬化収縮低減剤として用いる熱可塑性高分 子としては、結合材として用いる重合性液状樹脂に対し て相溶性を有し、且つガラス転移温度が80℃以下のも のが好ましく、なかでもアルキル基の炭素数が1~8の ポリアルキル (メタ) アクリレートが好ましく、アルキ 更に好ましい。本発明は硬化収縮低減剤として用いる熱 可塑性高分子の含有割合を特に制限するものではない が、該熱可塑性高分子は結合材100重量部当たり通常 1~50重量部となるようにし、好ましくは3~15重 **量部となるようにする。**

【0032】本発明において、無機粉状充填材として水 酸化アルミニウムを結合材100重量部に対して100 ~300重量部、好ましくは200~300重量部の割 合で用いると、得られる硬化物に優れた難燃性を付与す ることができ、更に無機繊維や金属繊維等の補強用繊維 40 を用いると、得られる硬化物に火炎によるクラックの発 生や変形等を防止する耐熱形状保持性を付与することが できる。かかる補強用繊維としては、1) ガラス繊維、 アルミナ繊維、炭素繊維、チタン酸繊維等の無機繊維、 2) スチール、アルミニウム、鋼等の金属繊維が挙げら れる。かかる補強用繊維はポリマーモルタル・コンクリ ート組成物中で1~20容量%の割合となるように用い る。

【0033】更に加えて難燃剤を用いると、得られる硬 化物に特に優れた難燃性を付与することができる。かか 50 部、%は重量%である。

る難燃剤としては、リン化合物を用いるのが好ましく、 具体的には赤リンが挙げられる。難燃剤として用いるリ ン化合物は、リン原子として結合材100重量部当たり $1 \sim 50$ 重量部の割合となるように用いるが、 $10 \sim 5$ 0 重量部の割合となるように用いるのが好ましい。

10

【0034】得られる硬化物に難燃性を付与する上で好 ましい実施態様は、結合材100重量部当たり、無機粉 状充填材として水酸化アルミニウムを200~300重 **量部の割合で、又はリン化合物をリン原子として10~** 50重量部の割合で含有させ、これに補強用繊維として 無機繊維や金属繊維をポリマーモルタル・コンクリート 組成物中に5~20容量%の割合となるよう含有させた 場合である。かかる硬化物を得るためのポリマーモルタ ル・コンクリート組成物は粘度が高く、施工性が悪くな るので、これを改善するために粘度低下剤として前述し たようなアニオン性高分子界面活性剤を含有させるのが 好ましく、それによって施工性の優れた難燃性のポリマ ーモルタル・コンクリート組成物を得ることができる。

【0035】本発明の硬化物は以上説明したようなポリ 20 マーモルタル・コンクリート組成物を硬化剤の存在下に 硬化して得られるものである。本発明のポリマーモルタ ル・コンクリート組成物の調製には、重合性液状樹脂を 含有するポリマーモルタル・コンクリート組成物につい て提供されている公知の処方が適用できる。またその硬 化方法もポリマーモルタル・コンクリート組成物につい て提供されている公知の処方を適用することができる。 例えば各種の硬化剤及び硬化促進剤を用いてラジカル重 合させることができるのである。

【0036】かかる硬化剤としては、過酸化ペンゾイ ル基の炭素数が $2\sim6$ のポリアルキルメタクリレートが30ル、t-プチルパーオキシー<math>2-エチルヘキサノエー ト、t-プチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジー t-プチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロ ヘキサン、ピス (4 - t - プチルシクロヘキシル) パー オキシジカーボネート等が挙げられ、これらは1種又は 2種以上の混合系で使用され得る。また硬化促進剤とし ては、ナフテン酸コパルト、N, N-ジメチル-p-ト ルイジン、N、N-ジメチルアニリン等の第3級アミン が挙げられる。硬化剤の使用割合は、硬化温度によって も異なるが、結合材に対し、通常0.1~5重量%であ る。またポリマーモルタル・コンクリート組成物を常温 下で硬化する場合には、常温における結合材の可使時間 が通常20~60分となるように硬化剤及び硬化促進剤 の種類やその使用量を決定することが好ましい。

> 【0037】本発明のポリマーモルタル・コンクリート 組成物は、プレキャスト製品の製造や床塗、舗装等の施 工に適用することができる。以下、本発明の構成及び効 果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発 明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以 下の実施例等において、別に記載しない限り、部は重量

[0038]

【実施例】

試験区分1 (不飽和ウレタンの合成及び重合性液状樹脂 の調製)

不飽和ウレタンaの合成及び重合性液状樹脂Aの調製 メチルメタクリレート544部、2-ヒドロキシエチル メタクリレート260部(2.0モル)、ジエチレング リコールモノメタクリレート174部(1.0モル)及 びジーn-プチル錫ジラウレート2部をとり、50℃に 保持して撹拌し、更にポリメチレンポリフェニルポリイ 10 飽和ウレタンェー1を60%含む重合性液状樹脂R-1 ソシアネート (1分子中に平均3個のイソシアネート基 を含む) 382部(1.0モル)を40分かけて滴下し た。この際に反応熱がでるが、反応温度を60℃以下に 保った。その後60℃で1時間保持して合成を終了し た。不飽和ウレタンaを60%含む重合性液状樹脂Aを 得た。得られた重合性液状樹脂Aを20℃で24時間放 置したが、不飽和ウレタンaの析出は認められなかっ

【0039】不飽和ウレタンa及び重合性液状樹脂Aの 60%含む重合性液状樹脂B及びCを、また不飽和ウレ タンd又はeをそれぞれ55%含む重合性液状樹脂D及 びEを得た。得られた重合性液状樹脂B~Eを20℃で 2.4時間放置したが、不飽和ウレタンb~eの析出は認* *められなかった。

【0040】不飽和ウレタンr-1の合成及び重合性液 状樹脂R-1の調製

12

2-ヒドロキシエチルメタクリレート390部(3.0 モル)、メチルメタクリレート515部、ジーn-プチ ル錫ジラウレート3部及びポリメチレンポリフェニルポ リイソシアネート(1分子中に平均3個のイソシアネー ト基を含む) 382部 (1.0モル) を用い、不飽和ウ レタンa及び重合性液状樹脂Aの場合と同様にして、不 を得た。得られた重合性液状樹脂R-1を20℃で24 時間放置ところ、不飽和ウレタンr-1の析出物が多量 に発生した。

【0041】不飽和ウレタンr-1及び重合性液状樹脂 R-1の場合と同様にして、不飽和ウレタンr-2を6 0%含む重合性液状樹脂R-2を得た。得られた重合性 液状樹脂R-2を20℃で1時間放置ところ、不飽和ウ レタンr-2の析出物が多量に発生した。

【0042】 重合性液状樹脂A~R-2の調製に使用し 場合と同様にして、不飽和ウレタンb又はcをそれぞれ 20 たポリイソシアネート、(メタ)アクリルエステルモノ オール及びビニル単量体の種類並びにこれらの使用量を 表1にまとめて示した。

[0043]

【表1】

重合性	ポリイ:	ノシア	(メ)	*)アク	リルエ	ステル	モノオ	ール	ヒニル	单量体	不飽和ウレタン
液状樹脂	ネート										の分子中に含ま
の種類			*	1	*	2	*	3			れる(メタ)アク
	種類	使用量	種 類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種 類	使用量	リロキシ基の数
A	PM1-3	382	HENA	260	DEMA	174	-	-	MMA	544	3
		(1.0)		(2.0)		(1.0)					
В	PMI-3	382	HENA	195	DEMA	303	-	-	МИА	587	3
		(1.0)		(1.5)		(1.5)					
С	PHI-3	382	HENA	130	DPMA	202	CDM	228	нна	62 8	4
		(1.0)		(1,0)		(1.0)		(1.0)			
D	PHI-2.5	316	HPMA	216	_	_	GD)1	228	AMA	507	3.5
		(1.0)		(1.5)				(1.0)	ST	115	
E	MPI	250	нема	130	_	_	CDM	228	MMA	447	3
		(1.0)		(1.0)				(1.0)	TPMA	50	
R-1	PMI-3	382	HEHA	390	_	-	_	_	MMA	515	3
		(1.0)		(3.0)							
R-2	MPI	250	HENA	260	_	-	_	-	MMA	340	2
		(1.0)		(2.0)							

【0044】表1において、

表中の使用量の数値:上段は部、下段()はモル

*1:アルカンジオールモノ (メタ) アクリレート

*2:ポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレート

*3:トリオールジ(メタ)アクリレート

PMI-3:ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネ 50 HPMA:2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

ート (NCO基3個)

PMI-2.5:ポリメチレンポリフェニルポリイソシ

アネート (NCO基平均2. 5個)

MPI:メチレンピスフェニルイソシアネート

HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

DEMA:ジエチルグリコールモノメタクリレート **DPMA:ジプロピレングリコールモノメタクリレート**

GDM: グリセリンジメタクリレート MMA:メチルメタクリレート

ST:スチレン

TPMA: トリメチロールプロパントリメタクリレート [0045] 試験区分2 (ポリマーモルタル組成物の調 製及びその評価)

ポリマーモルタル組成物の調製

度試験用供試体の作り方) に準じて結合材/充填材/骨 材を100/200/500 (各重量部) とした表2に 示す内容のポリマーモルタル組成物と、結合材/充填材 /骨材を100/200/800 (各重量部) とした表 3に示す内容のポリマーモルタル組成物とを調製した。 ここに用いた各材料は下記の通りである。尚、スランプ 及びスランプフロー測定用には、硬化剤及び硬化促進剤 を含まないものを調製した。

[0046] 使用材料

結合材:表2及び表3に示したものを使用した

充填材: 重質炭酸カルシウム(粒径2.5μm以下、比

重2.70、含水率0.1%以下)を使用した

骨材:細骨材として、4号ケイ砂(粒径0.70~1.*

*17㎜、比重2.51、含水率0.1%以下)及び7号 ケイ砂(粒径0.05~0.21㎜、比重2.51、含 水率 0. 1%以下) の等量混合物 (重量比) を使用した 粘度低下剤:表2及び表3に示したものを使用した 硬化収縮低減剤:表3に示したものを使用した 硬化剤:表2及び表3に示したものを使用した 硬化促進剤:表2及び表3に示したものを使用した 尚、硬化剤と硬化促進剤の使用量は、20℃における結 合材の可使時間 { J I S K 6 8 3 3 (接着剤の一般試 J IS A 1 1 8 1 (ポリマーレジンコンクリートの強 10 験方法)による) が 3 5 \pm 5 分となるように設定したも のである。

> 【0047】スランプ及びスランプフロー試験 JIS A1173 (ポリマーセメントモルタルのスラ ンプ試験方法) に準じてスランプ試験を行なった。尚、 平板として、裏面に目盛り付きテープを張り付けたガラ ス板 { J I S R 3 2 0 2 (フロート、みがき板) に規 定するもの}を用いた。スランプ試験時、スランプコー ンを引き上げてから流れが停止した時点でのスランプを 測定した。また同時点での底部の広がりをガラス板上で 20 読み取り、スランプフローとした。試験結果を表2及び 表3に示した。

[0048]

【表2】

	接合材 粘度低下剤 硬化剤 硬化促進剤 スランブスランブ											
		符合	材	粘度	医下剤	硬化	L A N	硬化	正准剂	スランフ	スランフ	
区	分		- 1								フロー	
		饉	類	運 舞	使用量	種 類	使用虽	種類	使用量	(cn)	(cs)	
実施	例 1	A		_	-	BPO	0.25	DMT	0.25	5	12	
	2	c		_	-	BPO	0.25	DNT	0.25	5	12	
	3	E		-	-	BPO	0.25	DAT	0.25	7	13	
	4	A		P-1	0.02	BPO	0.25	DMT	0.25	13	24	
	5	С		P-1	0.02	820	0.25	DNT	0.25	13	23	
	6	E		P-1	0.02	BPO	0.25	DMT	0.25	14	26	
	7	A		P-2	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	12	20	
	8	A		P-3	0.02	вро	0.25	DMT	0.25	10	18	
比較	例 1	R-1		_	-	BPO	0.25	DMT	0.25	4	17*5	
	2	R-2	:	-	-	вро	0.25	DMT	0.25	6	19*5	
	3	R-3	:	-	-	*4	0.50	NaCo	0.50	0	10	
	4	R-4		_	-	вро	0.25	DNT	0.25	5	13	

[0049]

【表3】

16

	結合材	#F8E1	医下剤	硬化	11749	超 4	上剤	硬化促進剤		スラ	スランプ
区分	PH F172	11100	נתופ		低減剤		212111		-CC-/11	ンプ	70
	理 類	種 類	使用量	選 類	使用量	種 類	使用量	種類	使用量	(cn)	(cs)
実施例 9	В	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DAL	0.25	9	14
10	D	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25	12	17
11	D	P-2	0.05	S-2	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25	9	15
12	E	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DHL	0.25	11	16
13	E	P-3	0.05	S-2	7.5	BPO	0.25	DHT	0.25	9	15
比較例 5	R-1	_	_	-	-	BPO	0.25	DMT	0.25	0	10
6	R-2	-	-	_	-	BPO	0.25	DMT	0.25	0	10
7	R-3	-	-	-	-	*4	0.50	NaCo	0.25	0	10
8	R-3	_	-	S-1	7.5	*4	0.50	NaCo	0.25	*6	* 6

【0050】表2及び表3において、

使用量の数値:部

液状樹脂

A~E, R-1, R-2:試験区分1で調製したもの 尚、R-1及びR-2は析出物のあるものをよくかきま ぜて使用した

R-3:オルソフタル酸系不飽和ポリエステル/スチレ 20 供試体の作製 ン=50/50 (重量比) の不飽和ポリエステル樹脂 R-4: トリメチロールプロパンジメタクリレート60 部をメチルメタクリレート40部に混合溶解した重合性

P-1:プトキシポリオキシプロピレン(16モル)/ ポリオキシエチレン(9モル)グリコール酸性リン酸エ ステル {モノエステル/ジエステル=90/10 (モル 比)}

P-2:メトキシポリオキシプロピレン(30モル)グ リコール酸性リン酸エステル {モノエステル/ジエステ 30 ル=75/25 (モル比) }

P-3:フェノキシポリオキシプロピレン(50モル) グリコールリン酸エステルジエタノールアミン塩(モノ エステル/ジエステル=55/45(モル比)}

S-1:ポリイソプチルメタクリレート(数平均分子量 50000)

S-2:ポリエチルアクリレート(数平均分子量450

BPO: ジベンゾイルパーオキサイド *4:メチルエチルケトンパーオキサイド

DMT:N, N-ジメチル-p-トルイジン

NaCo:ナフテン酸コパルト

*5:結合材が分離してプリージングを生じた

*6:粘度が高く、均一に混練ができないため、評価用 の試料の調製ができなかった

【0051】試験区分3(モルタル硬化物の作製及びそ の強度評価等)

試験区分2で調製した表2及び表3のポリマーモルタル 組成物をJIS A1181にしたがって、寸法40× 40×160mmに成形し、20℃×50%RHで28日 乾燥養生したもの並びに20℃×50%RHで1日乾燥 養生後、70℃×15時間加熱養生したものを供試体と

【0052】試験方法

圧縮強度

曲げ強度試験を行なったはりの折片を用い、JIS A 1183 (はりの折片によるポリエステルレジンコンク リートの圧縮強度試験方法)にしたがって行なった

曲げ強度

JIS A1184 (ポリエステルレジンコンクリート の曲げ強度試験方法) の二等分点載荷法にしたがって行 なった

試験結果を表4及び表5に示した。

【0053】また試験区分2で調製した表3のポリマー モルタル組成物をJIS A1129 (モルタル及びコ ンクリートの長さ変化試験方法)にしたがって硬化時の 40 長さ変化率を測定した。試験結果を表5に示した。

[0054] 【表4】

圧縮強度 (Kgf/cm²) 曲げ強度(Kgf/cm²) 区 分 乾燥養生のみ 乾燥養生後 乾燥養生のみ 乾燥養生後 加熱養生 加熱養生 実施例 1 633 . 比較例 1

[0055]

* *【表5】

	圧縮強度	(Kgf/cm²)	曲げ強度	(Kgf/cm²)	長さ変化率
区分	乾燥養生のみ	乾燥養生後	乾燥養生のみ	乾燥養生後	
		加熱養生		加熱養生	(%)
実施例 9	452	464	132	147	-0.01
10	531	540	149	155	0.00
11	560	596	152	157	-0.01
12	554	590	150	153	0.00
13	548	581	146	149	-0.02
比較例 5	280	429	75	133	-0,60
6	240	389	73	113	-0.62
7	390	410	115	127	-0.55
8	*7	¥ 7	*7	*7	* 7

【0056】表5において、

*7:ポリマーモルタル組成物が不均質のものであった ため、硬化物の作製をしなかった

尚、長さ変化率においてマイナスは収縮を示す

【0057】試験区分4(ポリマーモルタル硬化物の耐水性評価)

試験区分3で得られた表4のポリマーモルタル硬化物を 供試体として下記の試験方法で耐水性を評価した。 試験方法

20℃の水中で28日間浸漬した供試体について重量、 圧縮強度及び曲げ強度を測定し、浸漬前の供試体につい ての各々の測定値から下記により吸水率及び強度比を算出した。

吸水率 (%) = (浸渍による重量増加量/浸漬前の供試 体の重量) × 100

圧縮又は曲げ強度比(%) = (浸漬後の供試体の圧縮又は曲げ強度/浸漬前の供試体の圧縮又は曲げ強度) × 1 0 0

40 試験結果を表6に示した。

[0058]

【表6】

20

	吸水	₽(%)	圧縮強	賃比(%)	曲げ強力	度比(%)
区分	乾燥養生	乾燥養生後	乾燥養生	乾燥養生後	乾燥養生	乾燥蓋生袋
	のみ	加熱養生	のみ	加熱養生	のみ	加熱養生
実施例 1	0.44	0.43	99	100	118	114
2	0.40	0.41	100	100	110	107
3	0.40	0.41	100	101	115	110
4	0.46	0.46	101	101	105	103
5	0.41	0.41	100	101	107	102
6	0.43	0.43	100	101	108	104
7	0.45	0.42	100	100	106	102
8	0.44	0.42	101	101	107	103
比較例 1	0,54	0.45	83	100	95	101
2	0.53	0.44	87	99	97	100
3	0.49	0.45	96	95	97	95
4	0.87	0.81	88	85	91	87

【0059】試験区分5(ポリマーモルタル組成物の調 製、その硬化物の作製及びその評価)

ポリマーモルタル組成物の調製

JIS A1181に準じて表7に示す内容のポリマー モルタル組成物を調製した。ここに用いた各材料は下記 の通りである。

【0060】使用材料

結合材:表7に示したものを使用した 充填材: 表7に示したものを使用した

骨材:試験区分2で用いたものと同じ4号ケイ砂及び7

号ケイ砂の等量混合物(重量比)を使用した

難燃剤:赤リンを使用した

(20℃) 7. 8、降伏点19. 0 kg/mm²、引張り強度 32. 0 kg/mm² } を使用した

【0061】ポリマーモルタル組成物の混練性及び充填 性の評価

*調製したポリマーモルタル組成物の混練性及び型枠への 充填性の難易を定性的に評価した。結果を表8に示し 20 t.

【0062】硬化物の作製

JIS A1181に準じて各ポリマーモルタル組成物 を寸法220×220×15mmに成形した後、20℃× 50%RHで24時間乾燥養生、次いで70℃で15時 間加熱養生を行ない、各処方について3枚ずつ硬化物を 作製し、これらを供試体として下記の難燃性試験に供し

【0063】難燃性試験

建設省告示第1231号・JIS A1321 (建築物 補強用繊維:鋼繊維 { 0.5×0.5×30mm、比重 30 の内装材料及び工法の難燃性試験方法)に規定される難 燃3級の表面試験を行なった。結果を表9に示した。 尚、結果はいずれも3回の試験の平均である。

> [0064] 【表7】

	X	分	結合材		充填材		骨材 粘度低下剂		葉燃剤	雖然剤補強用鐵維		硬化剤		硬化促進剤	
			翘類	使用量	和質	使用量	使用量	越類	使用量	使用量	使用量	柳類	使用量	種類	使用量
1	施	例14	Δ.	100	F'-1	200	367	-	-	15	5.0	BP0	0.25	DMT	0.25
		15	E	100	F-1	200	367	P-1	6	20	5.0	BP0	0.25	DMT	0.25
		16	E	100	F-1	200	367	P-2	10	20	7.5	BP0	0.25	DMT	0.25
H	較	例 9	R-3	100	F-2	200	367	-	_	20	3.0	*4	0.50	CoOc	0.50
		10	R-3	100	F-1	200	367	-	-	20	7.5	*4	0.50	CoOc	0.50

【0065】表7において、

使用量:部、但し補強用繊維の場合は容量%

A, E, R-3:試験区分1で調製したもの

F-1:水酸化アルミニウム {平均粒径2.0μm、比

重 (20℃) 2. 45、含水率0. 1%以下)

F-2: 重質炭酸カルシウム {平均粒径2.5 μm以

下、比重 (20℃) 2.70、含水率0.1%以下}

CoOc:オクテン酸コパルト

A, E, R-3, P-1, P-2, BPO, *4, DM

T:表2, 3で示したものと同じ

[0066]

【表8】

特開平7-61848

22

21

_	•								
-	区分		実施例14	実施例15	実施例16	比較例 9	比較例10		
	混練性及び		容易	容易	容易	困難	極めて		
	充填性						困難		

[0067]

* *【表9】

区分	実施例14	実施例15	実施例16	比較例 9	比較例10	難燃3級
	ļ					判定基準
排気温度	超えない	超えない	超えない	超えない	超えない	3分以内に
及び発煙						標準曲線を
量曲線	ŀ			(超えない
温度時間	0	0	0	0	0	350以下
面積						
(で×分)						
発煙係数	0	0	0	2	0	120以下
残災時間	9	6	3	12	7	30以下
(秒)						
/	なし	なし	なし	なし	なし	なし
亀裂の中	0.1	0.1	<0.1	2.0	0.1~1.8	全厚の1/10
(mm)						(1.5㎜)以下
難燃3級	合格	合格	合格	不合格	合格~	-
判定					不合格	

[0068] 表9において、

比較例10の亀裂の巾:試験結果のパラツキが大きいため、最小値~最大値で示した

[0069]

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、常温で固化物や沈殿物の生じない、安定性の優

れた重合性液状樹脂を結合材として含有する作業性や施工性の優れたポリマーモルタル・コンクリート組成物が得られ、また該ポリマーモルタル・コンクリート組成物を硬化させることにより耐水性に優れた硬化物が得られるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 尾▲崎▼ 龍彦

愛知県西尾市永楽町6丁目74番地

(72)発明者 小玉 淳司

愛知県岡崎市羽根町字陣場67番地